



УДК 677.017-486.1

В. Е. Сыцко,*доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой Белорусского торгово-экономического
университета потребительской кооперации***Н. В. Кузьменкова,***аспирант Белорусского торгово-экономического
университета потребительской кооперации*

СВОЙСТВА И ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ЗАЩИТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

В статье представлены результаты исследования свойств полиэфирных волокон, модифицированных по механизму крейзинга люминесцентными красителями и коллоидным раствором, содержащим частицы никеля. Впервые в Беларуси получены прерывисто окрашенные люминесцентные волокна. Исследованы внешний вид и структура поверхности волокна, глубина проникновения модифицирующей жидкости, магнитные свойства волокон, обработанных коллоидным раствором, содержащим ферромагнитные частицы.

Изучены и дополнены отраженные в нормативно-технической литературе требования к качеству волокон для защиты ценных бумаг.

The research results of polyester fibers properties are presented modified on the crazing mechanism by luminescent dyes and colloidal solution, containing nickel particles, are presented in the article. For the first time discretely painted luminescent fibers were received in Belarus. The visual form and surface texture of fiber, penetration depth of modifying liquid, magnetic properties of fibers processed with colloidal solution, containing ferromagnetic particles were investigated.

Fiber quality requirements for securities protection reflected in technological normative literature were studied and added.

Введение

Одним из методов защиты документов от подделки является введение в бумажный носитель двух и более типов специальных волокон.

Защитные волокна чаще всего представляют собой короткие отрезки длиной до 10 мм. Они могут быть окрашенными в различные цвета или бесцветными, обладать люминесценцией в ультрафиолетовой (УФ) или инфракрасной (ИК) областях спектра. Более предпочтительны химические волокна, позволяющие реализовать дополнительные элементы защиты (особую форму поперечного сечения, различные оптические свойства в поперечном направлении, ферромагнитные свойства). Недостатком люминесцентных волокон является сложность выбора красителя, обеспечивающего стойкость окраски при стирках.

Указанный недостаток можно преодолеть, обрабатывая волокна по механизму крейзинга, что позволяет закрепить в поверхностном слое волокна любые добавки. Результаты изучения механизма крейзинга в полимерах отражены в работах [1; 2]. В работе [3] исследованы возможности применения модифицирования полимеров по механизму крейзинга для получения бактерицидных полиэфирных волокон. Ведутся исследования по обработке химических волокон водорастворимыми красителями с использованием метода крейзинга [4].

Модифицирование химических волокон люминесцентными красителями и оценка возможности введения полученных волокон в бумажную основу документов с определенным уровнем защиты представляет существенный научный и практический интерес. Для достижения поставленной цели необходимо исследовать свойства модифицированных волокон и разработать комплекс требований, которым должны соответствовать химические волокна для защиты ценных бумаг.

При крашении по механизму крейзинга волокно подвергают вытягиванию в поверхностно-активной жидкой среде, содержащей краситель. При растяжении на поверхности волокон образу-

ются крейзы (микротрещины, стенки которых соединены фибриллярными тяжами), которые растут в направлении, перпендикулярном оси растяжения образца, пока не пересекут его поперечное сечение [5]. На следующей стадии крейзы становятся шире в направлении оси растяжения, а волокно переходит в ориентированное фибриллярное состояние. В жидкой технологической среде возникающие крейзы мгновенно заполняются жидкой фазой [6], что дает возможность ввести любые вещества в структуру полимера, обеспечивая их равномерное распределение в поверхностном слое волокон [3]. Захваченные крейзами добавки удерживаются в поверхностном слое волокна.

Для получения экспериментальных образцов использовали лабораторное устройство для модифицирования волокон по механизму крейзинга. Обработке подвергали неориентированные полиэтилентерефталатные (ПЭТФ) волокна марки А номинальной линейной плотности 0,33 текс производства ОАО «Могилевхимволокно». Выбор полиэфирных волокон обусловлен оптимальным сочетанием химической инертности и деформационно-прочностных параметров. Волокна модифицировали растворами люминесцентных красителей (*родамин С*, *феналемин 160*, *оксазин 17*) в *n*-пропаноле.

Часть волокон обрабатывали коллоидным раствором, содержащим частицы никеля (размер частиц не более 1 мкм) в поверхностно-активной жидкости-носителе, изготовленным в лаборатории физико-химических технологий Научно-практического-центра НАН Беларуси по материаловедению.

Внешний вид полученных образцов изучали в видимом свете и в УФ-спектре.

Родамин С придает волокнам насыщенную розовую окраску, *феналемин 160* – сиреневую, а *оксазин 17* – оранжево-розовую. Волокна, обработанные коллоидным раствором, содержащим ферромагнитные частицы никеля, отличаются темно-серым тоном с синеватым оттенком. Получены волокна, равномерно обработанные модифицирующим составом, и волокна с прерывистой окраской (рисунок 1). Эксперименты показали, что механизм крейзинга обеспечивает высокую воспроизводимость как равномерного, так и прерывистого модифицирования волокон. До настоящего времени прерывисто окрашенные волокна вырабатывались преимущественно в США и Российской Федерации.

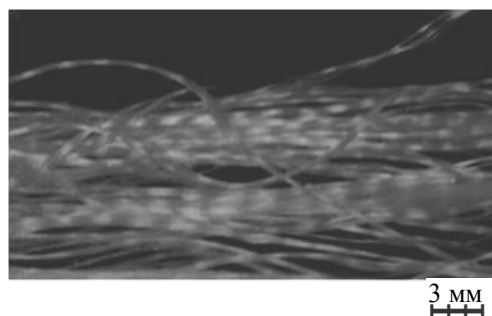


Рисунок 1 – Внешний вид прерывисто окрашенного волокна

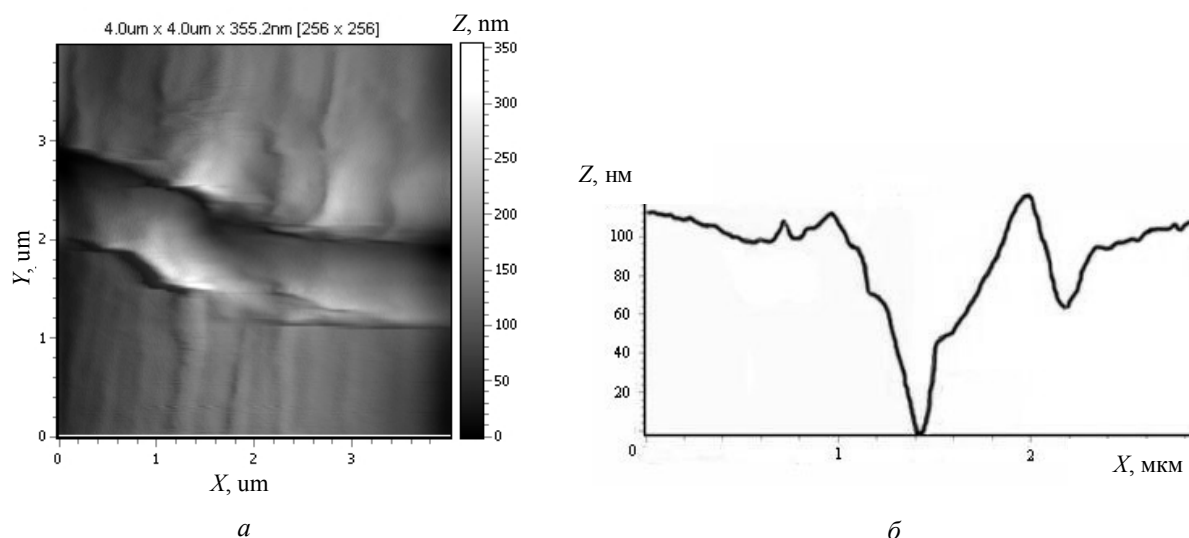
Люминесценцию окрашенных волокон в УФ-области спектра исследовали с помощью прибора «Пеленг ВК-04» для контроля акцизных марок, внесенного в Государственный реестр приборов для контроля подлинности ценных бумаг и документов.

Установлено, что при кратности вытяжки $\epsilon \sim 2,5$ наименьшей интенсивностью свечения отличаются волокна, обработанные раствором *феналемина 160*. Цвет люминесценции в этом волокне близок к аналогичному показателю исходного неокрашенного волокна. Остальные красители заметно превосходят феналемин по яркости свечения. Высокой яркостью свечения выделяются волокна, модифицированные раствором *оксазина 17*, и волокна, обработанные раствором *родамина С*. У волокон, модифицированных коллоидным раствором, содержащим ферромагнитные частицы, люминесценция отсутствует.

Чтобы оценить технологичность переработки окрашенных волокон совместно с бумажной массой, образцы волокон подвергли экстракции в спирте. Из волокон, окрашенных люминесцентными красителями, незначительная часть красителя мигрировала в жидкость, окраска волокна при этом практически не изменилась. Результаты испытаний волокон, обработанных коллоидным раствором, заметно хуже. Это можно объяснить более крупным размером ферромагнитных частиц, содержащихся в растворе: часть их, вытесненная из крейзов при смыкании их стенок, оседает на поверхности волокна.

Структуру поверхности полученных образцов волокон изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью прибора NT-206 (фирма «Микротестмашины», Беларусь).

На рисунке 2 показана топография поверхности ПЭТФ волокна, обработанного раствором *родамина С*. Частицы модификатора, проникшие в крейзы, не позволяют стенкам сомкнуться полностью. Фибриллизация поверхностного слоя волокон при растяжении ($\epsilon \geq 3,0$) обуславливает выход фибриллярных образований на поверхность волокна и формирование характерной гофриобразной текстуры, зарегистрированной на рисунке 2а. На рисунке 2б показан профиль крейза, глубина которого в среднем составила 104,6 нм. У волокон, обработанных коллоидным раствором, содержащим ферромагнитные частицы, этот показатель больше – 137,2 нм. На поверхности волокон, модифицированных жидкостью, содержащей *феналемин 160*, крейзы не обнаружены. Это обусловлено меньшим размером частиц красителя, позволившем стенкам крейзов сомкнуться полностью.



Условные обозначения:

а – поверхность волокна, *б* – профиль крейза.

Оси *X*, *Y* соответствуют плоскостным координатам, ось *Z* – высоте неровностей структуры поверхности.

Рисунок 2 – Топография поверхности ПЭТФ волокна, модифицированного красителем *родамин С*

О глубине проникновения красителя можно судить по изображению поперечного скола волокна, полученному методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью прибора Vega Tescan (рисунок 3). На РЭМ-снимке видно, что глубина проникновения красителя, люминесцирующего под воздействием пучка электронов, составляет не менее 2,0–2,5 мкм и даже более за счет диффузии.

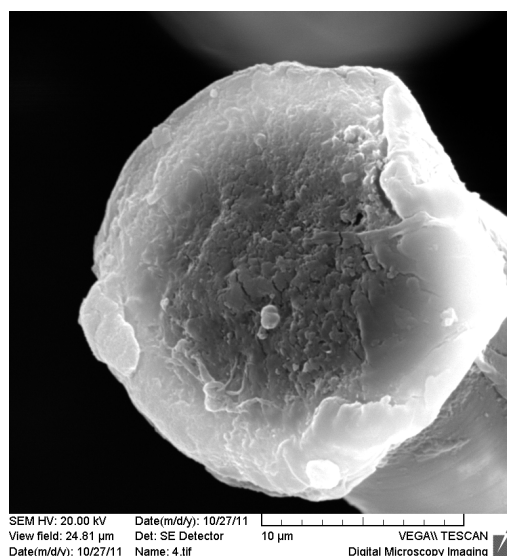


Рисунок 3 – Поперечный скол ПЭТФ волокна, модифицированного красителем *родамин С*

Возможность формирования полиэфирных волокон с заданным распределением намагниченности позволяет реализовать достаточно изощренные системы защиты ценных бумаг, отвечающие современным требованиям крипто техники [7].

Для регистрации магнитных свойств волокон, модифицированных коллоидным раствором, содержащим частицы никеля, использовали высокополевую измерительную систему «Cryogenic» (Великобритания). Волокна помещали в цилиндрический контейнер объемом $0,1 \text{ см}^3$, изготовленный из фторопласта. Измерения проводили индукционным методом по разбалансовой схеме на частоте 333 Гц при комнатной температуре в магнитных полях с индукцией $\pm 5 \text{ Тл}$.

На рисунке 4 приведены зависимости удельного магнитного момента исходных и модифицированных полиэфирных волокон от индукции внешнего магнитного поля. Намагниченность волокон, модифицированных никелем при минимальной ($\varepsilon \sim 2$) кратности вытяжки, обуславливающей возникновение крейзов (кривая 2) при контакте волокон с исследуемым коллоидным раствором, значительно меньше, чем при вытяжке, в 1,5 раза большей (кривая 3). Это естественно, поскольку более глубокое и интенсивное крейзообразование сопровождается захватом большего количества частиц ферромагнитного наполнителя. Исходное волокно (кривая 1) не намагничивается ($M = 0$) и не реагирует на изменение магнитного поля.

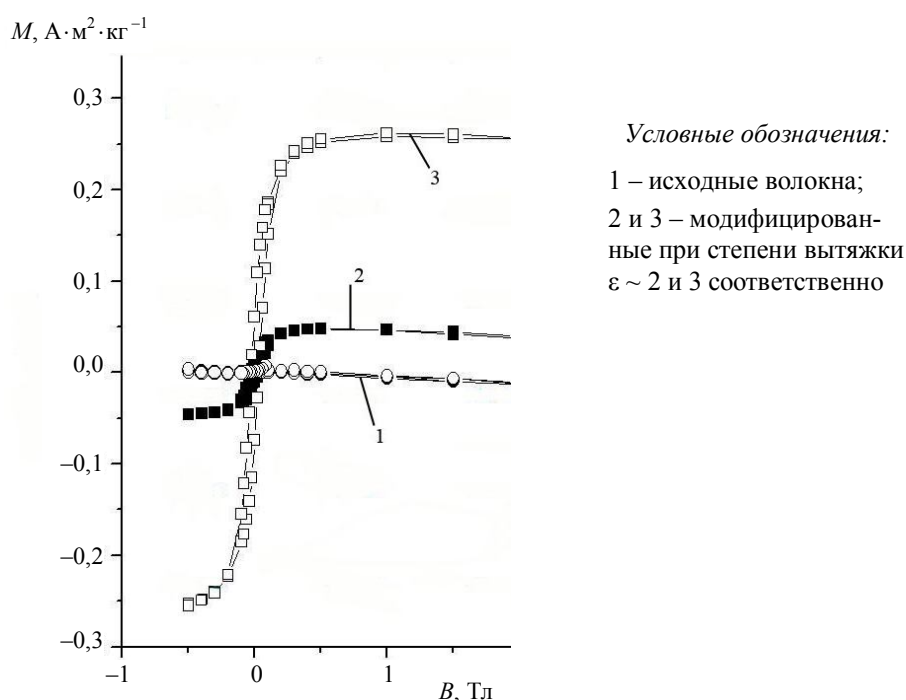


Рисунок 4 – Изменение удельного магнитного момента (M) волокон, модифицированных никелем по механизму крейзинга, от индукции (B) магнитного поля

Прежде чем внедрять новый материал (товар) в промышленное производство, необходимо установить комплекс требований, которым он должен соответствовать при изготовлении, эксплуатации и т. д. На основе установленных требований разрабатывают номенклатуру показателей качества товара для оценки его уровня качества и конкурентоспособности.

В Беларуси требования к защитным волокнам регламентированы специальным Положением об основных требованиях, предъявляемых к уровню защищенности бланков строгой отчетности, а также специальным материалам для защиты их от подделки (далее – Положение) [8]. Защитные волокна должны обладать видимой люминесценцией, контролируемой визуально или с помощью специальных приборов (УФ-, ИК-излучения и др.). Оптимальная длина таких волокон составляет от 3 до 6 мм, а толщина отдельного волокна не превышает толщину бумаги, для защиты которой оно используется. Защитные волокна должны быть термостойкими при температуре до 140°C .

Таким образом, вышеназванное Положение предусматривает лишь отдельные требования к геометрическим, оптическим и теплофизическим характеристикам защитных волокон. Очевидно, что волокна для защиты документов от подделки должны отвечать более широкому комплексу требований, включающему кроме защитных параметров требования технологического, эксплуатационного и эстетического характера.

Химические волокна как элемент защиты документов от подделки должны обладать специальными характеристиками, которые можно идентифицировать как с помощью простейших приспособлений (например, лупы), так и с помощью более сложных технических устройств. К этим характеристикам следует отнести уже рассмотренные ранее способность волокон люминесцировать, распределение магнитных свойств, термохромные свойства, особую форму поперечного сечения. Эффективной защитной характеристикой является визуально видимая прерывистая окраска волокон.

В бумажную массу в зависимости от вида и формата ценной бумаги может быть введено от 2 до 5 типов защитных химических волокон в соотношении не более 4–5 кг волокна на 1 т водного раствора целлюлозы. На поверхности бумажного носителя должны быть заметны не менее 2–3 единиц каждого типа защитного волокна [9]. Однако, химические волокна при отливе бумажного листа обнаруживают высокую склонность к хлопьеобразованию, обуславливающему неоднородную структуру получаемой бумаги. Причинами образования пучков волокон могут быть наведенные электростатические заряды, избыточная длина, извитость, шероховатость поверхности волокон и др. [10]. Соответственно, для снижения опасности хлопьеобразования волокна должны отличаться низкой способностью накапливать заряд статического электричества, хорошей рассыпчатостью, невысокой степенью извитости.

В процессе изготовления бумаги волокна подвергаются физико-химическим воздействиям, которые могут повлиять на окраску волокна и его люминесцентные свойства. Соответственно, защитные волокна должны быть устойчивы к воздействию высокой температуры, воды, агрессивных сред без заметной потери окраски и частичного либо полного гашения люминесценции. Краситель не должен мигрировать с поверхности волокна в бумажную массу.

Среди требований эстетического характера следует выделить цвет волокна, цвет люминесценции волокна в УФ-спектре, яркость люминесценции. В настоящее время широко применяют следующие типы защитных волокон:

- волокна, имеющие различную окраску, видимую при дневном свете (люминесцирующие под действием УФ-света; УФ-пассивные);
- бесцветные волокна, люминесцирующие при УФ-облучении [9].

Нежелательно применение защитных волокон с синим цветом люминесценции, поскольку такие волокна легко фальсифицировать.

Перечисленные выше требования могут служить основой для разработки номенклатуры показателей уровня качества и конкурентоспособности химических волокон для защиты ценных бумаг.

Заключение

Разработан способ модифицирования полиэфирных волокон по механизму крейзинга растворами люминесцентных красителей и ферромагнетиками. Изготовлены образцы волокон с прерывистой окраской поверхностного слоя.

Исследованы внешний вид и структура поверхности новых видов волокон. Показано, что глубина проникновения модифицирующей жидкости в крейзы может достигать 2,0–2,5 мкм и более.

Отмечено, что после обработки поверхностным коллоидным раствором на основе никеля волокна приобретают магнитный момент, распределение которого по длине волокна может служить существенным признаком подлинности документа.

Стандартные требования к показателям качества защитных волокон, отраженные в нормативно-технической документации, дополнены требованиями, относящимися к качеству новых типов волокон с прерывистой окраской и неравномерным распределением магнитных свойств.

Поскольку в нормативно-технической литературе отсутствует номенклатура показателей качества химических волокон для защиты ценных бумаг, следующим важным этапом исследования становится ее разработка и применение для оценки уровня качества и конкурентоспособности защитных волокон.

Список литературы

1. **Kramer, E. J.** Fundamental processes of craze growth and fracture / E. J. Kramer, L. L. Berger // Adv. Polym. Sci. – 1990. – Vol. 91/92. – P. 1–68. – V. 2 : *Crazing Polym.*
2. **Волинский, А. Л.** Структурная самоорганизация аморфных полимеров / А. Л. Волинский, Н. Ф. Бакеев. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2005. – С. 58–60.
3. **Goldade, V. A.** Modification of polyester fibers by bactericides using crazing mechanism / V. A. Goldade, L. S. Pinchuk, N. S. Vinidictova // Int. Pol. Proc. – 2010. – Vol. 25, № 3. – P. 199–204.

4. **Крашение** полиэфирных волокон с использованием метода крейзинга / А. П. Андропова [и др.] // Хим. волокна. – 2011. – № 1. – С. 71–74.
5. **Волынский, А. Л.** Эффект Ребиндера в полимерах / А. Л. Волынский // Природа. – 2006. – № 11. – С. 11–18.
6. **Крейзинг** в жидких средах – основа для создания уникального метода модификации полимеров / А. Л. Волынский [и др.] // Рос. хим. журн. – 2005. – Т. XLIX, № 6. – С. 118–128.
7. **Корочкин, Л.** Преграда на пути подделок должна быть надежной / Л. Корочкин // Банк. весн. – 2003. – № 2. – С. 54–57.
8. **Об утверждении** положения об основных требованиях, предъявляемых к уровню защищенности бланков строгой отчетности, а также специальным материалам для защиты их от подделки : постановление М-ва финансов Респ. Беларусь от 1 марта 2002 г. № 29 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. – 2002. – № 32. – 8/7851.
9. **Корочкин, Л. С.** Комплексная технология защиты ценных бумаг : дис. ... д-ра техн. наук : 05.21.03 / Л. С. Корочкин. – Минск, 2005. – С. 17–18.
10. **Фляте, Д. М.** Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Лесная пром-сть, 1986. – С. 100–105.

Получено 20.09.1012 г.